Ueber den Kaffeegerbstoff.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 24. April 1903

von

Constant Griebel
aus Coburg.

München, 1903.
Kgl. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber den Kaffeegerbstoff.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 24. April 1903

von

Constant Griebel

aus Coburg.

ACAD. LUDD. BAT. BIBL.

München, 1903.

Kgl. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552325_0198

Bei einer Untersuchung über das wirksame Prinzip der Kaffeebohnen fanden Robiquet und Boutron[1]) im Jahre 1837 neben fettem Öl, vegetabilischem Wachs und Coffeïn eine Säure, welche sie wegen der Eisenchloridreaktion für Gallussäure hielten. Rochleder[2]) unterzog im Jahre 1844 das fette Öl einer genaueren Untersuchung und beobachtete bei dieser Gelegenheit, dass der wässerige Auszug von Kaffeebohnen mit Bleizuckerlösung eine gelbe Fällung gibt. Später isolierte derselbe Autor[3]) die Substanz, welche die Bleifällung bewirkt, durch Zersetzung der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff und erkannte dieselbe als eine dem Kaffee eigentümliche Säure von der Zusammensetzung $C_{16} H_9 O_8$, jedoch gelang es ihm nicht, den Körper frei von Calcium und Phosphorsäure darzustellen, auch konnte er keine einheitlichen Baryum-, Blei- und Kupfersalze erhalten. Er beobachtete ferner das Grünwerden namentlich der Baryum- und Bleiverbindungen beim Trocknen. Payen[4]) fand im Kaffee eine krystallisierte Säure von der Formel $C_{14} H_8 O_7$, welche er Chlorogensäure nannte. Er hält diesen Körper für identisch mit Rochleders Säure und glaubt, dass sie im Kaffee an Kali und Coffeïn gebunden ist, da sie in Form dieses Doppelsalzes erhalten wurde. Pfaff[5]) stellt aus den Kaffeebohnen zwei Säuren dar, von denen er eine

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 23, pag. 93.
[2]) Annal. Bd. 50, pag. 224.
[3]) Annal. Bd. 59, pag. 300.
[4]) Annal. Bd. 60, pag. 286.
[5]) Schweigers Journal für prakt. Chemie u. Physik Bd. 61, pag. 487.

Kaffeegerbsäure, die andere Kaffeesäure nennt; die beiden Säuren unterscheiden sich dadurch, dass erstere in Alkohol löslich, letztere unlöslich ist. Rochleder[1]) bestätigt dann die Beobachtungen Pfaffs und gibt gleichzeitig an, dass die Kaffeegerbsäure in ammoniakalischer Lösung an der Luft durch Sauerstoffaufnahme in Viridinsäure übergeht, für die er die Formel $C_{16}H_6O_7$ berechnet, und ist der Ansicht, dass die grünliche Farbe der Kaffeebohnen von einem Gehalt an viridinsaurem Kalk herrührt. In einer weiteren Veröffentlichung[2]) nimmt Rochleder die Formel Payens $C_{14}H_8O_7$ für Kaffeegerbsäure an, die er wegen ihrer verschiedenen Bleisalze für zweibasisch hält und spricht die Vermutung aus, dieselbe sei der Aldehyd der Viridinsäure, wegen ihrer Eigenschaft, Silbersalze zu reduzieren und unter Sauerstoffaufnahme in Viridinsäure überzugehen. Vier Jahre später macht derselbe Autor[3]) die Mitteilung, dass bei der trockenen Destillation der Kaffeegerbsäure Brenzkatechin entsteht neben geringen Mengen von Phenol, dass die Säure ferner durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im wesentlichen keine Veränderung erleidet, sondern nur ein geringer Teil durch Oxydation in Viridinsäure verwandelt wird und dass die Kaffeebohnen neben der Gerbsäure keine andere eigentümliche Säure enthalten — entgegen den Angaben Pfaffs —, sondern lediglich eine geringe Menge von Citronensäure, die sich in den ersten Anteilen der Bleifällung befindet. In einer folgenden Arbeit erklärt Rochleder[4]) die Kaffeegerbsäure für eine gepaarte Verbindung der Gruppe $C_{12}H_6O_5$ mit dem Aldehyd der Ameisensäure, die Viridinsäure als Verbindung derselben Gruppe mit Ameisensäure und ist der

[1]) Annal. Bd. 63, pag. 193.
[2]) Annal. Bd. 66, pag. 35.
[3]) Annal. Bd. 82, pag. 194.
[4]) Annal. Bd. 71, pag. 10.

Ansicht, dass in allen Coffeïn erzeugenden Pflanzen Säuren vorkommen mit der Gruppe $C_{12}H_6O_5$, verbunden mit einem Glied der Formylreihe. Später beobachtet er,[1]) dass Kaffeegerbsäure mit Chromsäure einen grünlichen Niederschlag gibt und dass bei der Destillation mit verdünnter Salpetersäure Blausäure in das Destillat übergeht, während der Rückstand Oxalsäure enthält. Vlaanderen und Muldern[2]) unterscheiden in dem blauen und grünen Jaffakaffee nach Löslichkeit und Färbung der Bleisalze sechs verschiedene Säuren.

Einen wesentlichen Fortschritt in der Ergründung der Natur der Kaffeegerbsäure brachte die im Jahre 1867 veröffentlichte Untersuchung von Hlasiwetz.[3]) Die Arbeit desselben enthält zwei Hauptpunkte:

1. Durch Schmelzen von Kaffeegerbsäure mit Kaliumhydroxyd entsteht Protocatechusäure.

2. Durch Kochen mit Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,25 zerfällt die Kaffeegerbsäure in eine Säure, die Hlasiwetz Kaffeesäure nennt — nicht zu verwechseln mit Pfaffs Kaffeesäure — und einen Zucker, hat somit Glykosidcharakter. Die Säure besitzt die empirische Formel $C_9H_8O_4$ und liefert bei der trockenen Destillation Brenzkatechin; sie ist aufzufassen als eine dihydroxilierte Zimmtsäure. Der Zucker wird als nicht krystallisierbarer Sirup von bitterlich fadem Geschmack erhalten und gibt die bekannten Zuckerreaktionen. Die elementare Zusammensetzung desselben entspricht ungefähr der Formel $C_6H_{10}O_4$. Die Natur des Zuckers festzustellen, gelang Hlasiwetz nicht.

Völlige Klarheit in der Erkenntnis der Natur der Kaffeesäure brachten die Arbeiten von Tiemann und Nagai.[4])

---

[1]) J. 1857, pag. 311.
[2]) J. 1858, pag. 261.
[3]) Annal. Bd. 142, pag. 219.
[4]) Berl. Berichte 1878, pag. 646.

Sie weisen den Zusammenhang von Ferulasäure und Kaffeesäure nach und stellen schliesslich die Kaffeesäure synthetisch dar, durch Kochen von Protocatechualdehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und Verseifen der gebildeten Diacetkaffeesäure, wodurch die Zugehörigkeit der von Hlasiwetz gefundenen Dioxyzimmtsäure zur Protocatechusäurereihe unzweifelhaft nachgewiesen war.

Weniger bestimmt ist dagegen die Natur des zweiten Spaltungsproduktes der Gerbsäure festgestellt.

H. Kunz-Krause[1]) macht in einer umfangreichen Arbeit über Matégerbsäure, die nach den Untersuchungen dieses Autors mit der Kaffeegerbsäure vollständig identisch ist, bemerkenswerte Angaben bezüglich des an die Kaffeesäure gebundenen Zuckers. Der Zucker lässt sich nach Kunz-Krause leicht und vollständig mit Brom in der Kälte, mit verdünnter Salpetersäure in der Hitze abspalten. Derselbe gibt die bekannten Reaktionen der Glykose und besonders ein krystallisierbares Osazon. Er unterscheidet sich nur dadurch von gewöhnlicher Glykose, dass er optisch inaktiv ist. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird der Zucker des Gerbstoffes nur unvollständig abgespalten, auch bei Anwendung von heisser Salzsäure unter Druck ist die Spaltung keine vollständige. Herzfeld und Stutzer[2]) versuchten zwecks quantitativer Bestimmung der Kaffeegerbsäure das Verhältnis von Zucker zu Kaffeesäure in derselben zu ermitteln. Sie suchten den Zucker mit Weinsäure abzuspalten, kamen aber zu keinen übereinstimmenden Resultaten. Auch die Spaltung durch Brom nach Kunz-Krause und Bestimmung der gebildeten Bromkaffeesäure lieferte keine übereinstimmenden Daten. Über die Natur des

---

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. 231, pag. 613.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1895, pag. 470.

Zuckers machen die Autoren nur die Angabe, dass er sehr leicht zersetzlich sei, besonders durch Alkalien.

F. Koch[1]) zersetzte den aus Scrophularia nodosa erhaltenen Gerbstoff, den er für identisch mit Kaffeegerbsäure erklärt, durch Brom und konnte im Filtrat Glykose nachweisen; es gelang ihm, ein Osazon vom Schmelzpunkt 204° darzustellen.

Cazeneuve und Haddon[2]) stellten durch Behandeln des Kaffeegerbstoffes mit Essigsäure und Phenylhydrazin ein Osazon vom Schmelzpunkt 180° dar. Die Gerbsäure war durch Fällen von Kaffeeauszug mit basisch essigsaurem Blei und Zersetzung des Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff dargestellt worden. Die elementare Zusammensetzung des Osazons entspricht einem Zucker der Formel $C_6H_{12}O_6$. Die Verfasser halten den Körper für eine neue Zuckerart.

Zuletzt untersuchte L. Graf[3]) den Kaffeegerbstoff in dieser Hinsicht, doch gelang es ihm nicht, Zucker nachzuweisen.

Diese widersprechenden Angaben waren hauptsächlich die Veranlassung zu vorliegender Arbeit, die sich im wesentlichen nur mit dem Studium des Gerbstoffes beschäftigt. Zwei weitere Bestandteile der Kaffeebohnen, der Rohrzucker und die Chinasäure, finden nebenbei kurze Erwähnung.

Darstellung des Kaffeegerbstoffes.

Bisher wurde der Kaffeegerbstoff fast ausschliesslich nach dem von Rochleder[4]) veröffentlichten Verfahren dargestellt. Rochleder extrahierte die zerkleinerten Kaffeebohnen mit wässerigem Alkohol, fällte die alkoholische Lösung

---

[1]) Archiv d. Pharm. 1895, pag. 88.
[2]) Journal de Pharm. 1897, pag. 59.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, Heft 42.
[4]) Anal. 59, pag. 300.

mit basisch essigsaurem Blei und zersetzte den Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff.

Bei Anwendung dieser Methode kommen jedoch — auch bei fraktionierter Fällung — eine Menge anderer Substanzen mit in den Bleiniederschlag, die sich zum Teil nur schwer, zum Teil überhaupt nicht daraus entfernen lassen und dann bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff in die Gerbstofflösung geraten, wodurch zu grossen Irrtümern Anlass gegeben werden kann. Dies trifft gerade für den Kaffeegerbstoff zu, denn sämtliche Autoren seit Hlasiwetz halten denselben für ein Glykosid, während er in Wirklichkeit keine Spur Zucker enthält, wie später gezeigt wird. Es war demnach nie gelungen, den im Kaffee enthaltenen Zucker vollständig vom Gerbstoff zu trennen.

Es lag der Gedanke nahe, durch systematische Behandlung der Kaffeebohnen mit verschiedenen Lösungsmitteln den Gerbstoff zu isolieren, um auf diese Weise einen von fremden Beimengungen möglichst freien Körper zu erhalten. Trotz der vielen Versuche, die in dieser Hinsicht ausgeführt wurden, waren die Resultate nicht befriedigend. Eine geringe Menge eines sehr reinen Gerbstoffes wurde auf folgende Weise gewonnen: Die möglichst fein gemahlenen rohen Bohnen wurden im Soxhlet-Apparat nach einander mit Petroläther, Äther und Essigäther erschöpft. Der Petrolätherauszug besteht der Hauptsache nach aus Fett und etwas Pflanzenwachs, während der Äther ausser geringen Mengen Phytosterin die letzten Reste Fett und Wachs und das gesamte Coffeïn enthält. Durch Essigäther wird dann fast nur Gerbstoff extrahiert und nach Entfernung der ersten Anteile erhält man einen sehr reinen Körper von gelblicher Farbe. Leider liess sich die Methode im grossen nicht ausführen, da der Gerbstoff in wasserfreiem Essigäther nur sehr schwer löslich ist, sodass bei etwa fünfzigstündiger Extraktion im

Soxhletapparat kaum ein halbes Gramm gewonnen werden konnte und in siedendem Essigäther ist derselbe so gut wie unlöslich. Dagegen löst er sich sehr leicht in Methylalkohol, weshalb schliesslich für die Darstellung im grossen folgender Weg eingeschlagen wurde:

Die zerkleinerten Bohnen wurden nacheinander mit Petroläther, Äther und Methylalkohol vollständig ausgezogen, was die Firma E. Merk in Darmstadt in liebenswürdigster Weise übernahm. Der Methylalkohol-Auszug enthält neben dem Gerbstoff hauptsächlich Rohrzucker, der im Kaffee bis zu sechs Prozent enthalten ist und geringe Mengen von Chinasäure. Zur weiteren Verarbeitung löst man das Extrakt am besten in etwas Wasser, unter Zusatz von viel Äthylalkohol, wodurch sich die Flüssigkeit ziemlich rasch klärt, unter Abscheidung einer weissen, schleimigen Masse, welche beim Filtrieren auf dem Filter zurückbleibt. Die dunkelgelbbraun gefärbte Flüssigkeit wurde mit neutralem Bleiacetat vollständig ausgefällt. Obwohl Rohrzucker als solcher von neutralem essigsauren Blei nicht gefällt wird, so enthält doch der Niederschlag ziemlich viel Zucker, der scheinbar mechanisch eingeschlossen und mit zu Boden gerissen wird. In viel höherem Masse ist das der Fall, wenn zur Fällung basisches Bleiacetat benutzt wird, wie dies ja früher fast allgemein üblich war. Um den Zucker vollständig zu entfernen, musste die Bleiverbindung mit grossen Mengen heissen Wassers an der Saugpumpe ausgewaschen werden. Da die Verbindung in heissem Wasser etwas löslich ist, so läuft dieses auch nach langem Waschen noch gelblich gefärbt ab. Der noch feuchte, schön hochgelb gefärbte Niederschlag wird sofort in destilliertem Wasser fein verteilt, da er an der Luft grünlich wird und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Es ist ratsam, durch häufiges Umschütteln der Flüssigkeit den Sättigungsgrad immer zu kontrollieren

und nicht länger Gas einzuleiten, als bis eben ein geringer Überschuss vorhanden ist, denn je länger die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, um so dunkler gefärbt ist der resultierende Gerbstoff. Trotzdem muss ein deutlicher Überschuss vorhanden sein, andernfalls ist die abfiltrierte Flüssigkeit bleihaltig und diese löslichen Bleigerbstoffverbindungen bilden sich sowohl beim Zersetzen des Niederschlages in Wasser als auch in Alkohol. Dieselben sind beim Verdampfen der Flüssigkeit je nach dem Bleigehalt von weisslicher bis gelblicher Farbe. Die goldgelb gefärbte, stark sauer reagierende Lösung wird nun auf dem Wasserbad bis zur zähen Konsistenz eingedampft und die Masse im Exsiccator erkalten lassen, wobei sie vollständig hart wird, sodass sie splittert und sich leicht zu einem Pulver von hellgelber Farbe zerreiben lässt. Zur weiteren Reinigung nimmt man den Gerbstoff mit absolutem Alkohol auf, wobei eine geringe Menge aschehaltiger Substanz ungelöst zurückbleibt und giesst die nicht zu konzentrierte Lösung unter fortwährendem Umrühren langsam in wasserfreien Äther ein. Während etwa noch vorhandenes Coffeïn, Spuren von Chinasäure und dergleichen in Lösung bleiben, scheidet sich der Gerbstoff in fast weissen Flocken ab. Er ist in diesem Zustand äusserst hygroskopisch und muss sofort nach dem Abfiltrieren über Phosphorsäureanhydrid im evacuierten Exsiccator getrocknet werden.

Ist der Äther wasserhaltig oder die alkoholische Lösung zu konzentriert, so setzt sich der Gerbstoff als gelbe, zähe Masse am Boden und an der Wand des Fällungsgefässes fest; man muss ihn in diesem Fall wieder in absolutem Alkohol lösen und nochmals durch Äther fällen. Die Fällung ist übrigens keine vollständige, eine beträchtliche Menge bleibt in der Alkoholäthermischung gelöst.

Es wurde auch der Versuch gemacht, den Schwefel-

wasserstoff bei der Darstellung ganz zu vermeiden und die Zersetzung des Bleiniederschlages durch verdünnte Schwefelsäure zu bewirken, aber es resultierten auch in diesem Falle lösliche Bleiverbindungen, da natürlich ein Überschuss von Schwefelsäure ausgeschlossen ist, weshalb obige Methode beibehalten werden musste.

Der so gewonnene Gerbstoff ist ein gelbliches, amorphes, ziemlich hygroskopisches Pulver von etwas adstringierendem Geschmack, welches bei etwa 90° erweicht und sich schon über 110° unter Aufblähen zersetzt. Es löst sich sehr leicht in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton, in kaltem Essigäther ist es sehr wenig löslich, in Äther und siedendem Essigäther so gut wie gar nicht. Die wässerige Lösung zeigt eine starke Drehung des polarisierten Lichtes nach links — eine 10%ige Lösung dreht fast 9°. Durch Kochsalz lässt sich der Gerbstoff leicht aus seiner Lösung aussalzen. Die wässerige Lösung reagiert stark sauer und zeigt folgende Reaktionen:

Leim- und Eiweisslösungen, ebenso Albuminate werden sofort gefällt. Kochs Gerbstoff aus Scrophularia nodosa fällt beides nicht, doch findet genannter Forscher gerade darin eine wichtige Übereinstimmung mit Kaffeegerbsäure, da keiner der Autoren von dieser Reaktion etwas erwähnt.

Mit Silbernitrat entsteht in der konzentrierten wässerigen Lösung ein gelblichweisser, in mehr Wasser leicht löslicher Niederschlag; nach kurzer Zeit tritt jedoch — bei schwachem Erwärmen sofort — in konzentrierten wie in verdünnten Lösungen Reduktion unter Spiegelbildung ein. Ammoniakalisches Silbernitrat wird sofort in der Kälte reduziert.

Mit etwas Alkali versetzt, färbt sich die Lösung zunächst gelb, dann infolge von Oxydation durch den Luftsauerstoff grün und nach längerem Stehen schliesslich dunkel-

braun. Die grüne Lösung kann durch Zink und Schwefelsäure wieder entfärbt werden. Diese Oxydation zu Viridinsäure — wie Rochleder den gebildeten Körper nannte — findet bei zuckerhaltigem Gelbstoff rascher statt und zeigt sich namentlich schön in ammoniakalischer Lösung, aber auch beim einfachen Eintrocknen an der Luft hinterbleibt ein grüngefärbter Rückstand. Die Ursache dieser Erscheinung ist übrigens in der dem Gerbstoff zu Grunde liegenden Kaffeesäure zu suchen, denn sowohl diese selbst als ihre Verbindungen färben beim Trocknen auf Tontellern letztere stark grün. Das Grünwerden des Calcium-, Strontium- und Baryumsalzes genannter Säure hatte schon Hlasiwetz beobachtet.

In verdünnteren Lösungen entstehen mit Metallsalzen nur nach vorheriger Neutralisation Niederschläge.

Baryumhydroxyd sowie Bleiacetat erzeugen in der Lösung amorphe, schön hochgelb gefärbte Niederschläge, die sich leicht in verdünnten Säuren, auch in Alkalien lösen.

Mit verdünntem Ferrichlorid entsteht in verdünnten Lösungen eine schön grüne Färbung — die auf Zusatz von Säure verschwindet und durch Soda in Braun übergeht, unter gleichzeitiger Abscheidung von Ferrihydroxyd —, während sich aus konzentrierten Lösungen ein dunkelgrüner Niederschlag ausscheidet. Dabei wird ein Teil des Ferrichlorids zu Ferrosalz reduziert, denn das Filtrat gibt mit Ferricyankalium starke Reaktion.

Mit Ferricyankalium entsteht bei gewöhnlicher Temperatur keine Färbung, erst beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit rasch grün, schliesslich bläulichgrün; auf Zusatz von Säuren verschwindet diese Farbe nicht.

Mit Kupfersulfat entsteht ein gelblichgrüner Niederschlag, mit neutralem Kupferacetat dagegen ein graugrüner.

Konzentrierte Brechweinsteinlösung gibt eine gelbliche Fällung.

Fehling'sche Lösung wird auch bei längerem Kochen nur wenig reduziert.

Rauchende Salpetersäure bewirkt eine blutrote Färbung, ebenso Ammoniummolybdat.

Mit Bromwasser entsteht ein roter Niederschlag.

Uranylacetat ruft eine braune Fällung hervor.

Die alkoholische Lösung gibt mit Kali- und Natronlauge goldgelb gefärbte Niederschläge.

Dampft man die wässerige Lösung oder den festen Körper mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad ein, so entsteht eine schön purpurviolette Färbung, welche auf Zusatz von Wasser verschwindet. Dieselbe Reaktion bekommt man beim Eindampfen mit Arsensäure.

Erhitzt man den trockenen Gerbstoff vorsichtig mit Chlorzink, so entsteht eine blutrote Schmelze, die schliesslich purpurrot wird. Nach dem Verdünnen mit Wasser lässt sich eine geringe Menge des färbenden Körpers mit Äther ausschütteln, dem er eine blauviolette Fluorescenz erteilt.

Bei diesen letzteren Reaktionen, bei denen es sich zweifellos um eine Wasserentziehung handelt, tritt ein eigentümlicher, etwas an Guajakol erinnernder Geruch auf. Auch diese Reaktionen werden durch das Kaffeesäuremolekül veranlasst, welches dieselben ebenso, allerdings etwas langsamer, zeigt.

Auch Mandelins Reagens — eine Lösung von vanadinsaurem Ammonium in Schwefelsäuremonohydrat — löst den Gerbstoff mit roter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser verschwindet. Auf weiteren Zusatz des Reagens erscheint sie wieder mit mehr bläulichem Ton.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werte erhalten:
0,1456 gr Substanz gaben 0,2894 gr CO_2 und 0,0802 gr H_2O
0,1044 „ „ „ 0,2074 „ „ „ 0,0586 „ „
0,0916 „ „ „ 0,1820 „ „ „ 0,0522 „ „
für die Formel $C_{18}H_{24}O_{10}$

Berechnet:	Gefunden:		
C = 53,98 %	54,21 %	54,18 %	54,19 %
H = 6,04 „	6,12 „	6,23 „	6,33 „

Die Darstellung von einheitlichen Salzen des Gerbstoffes ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Kunz-Krause[1]) hatte durch Zusatz von Natriummetall zur alkoholischen Lösung eine goldgelbe Natriumverbindung erhalten, die er jedoch wegen der Hygroskopizität nicht analysieren konnte. Ziemlich gleichmässig zusammengesetzte Alkaliverbindungen kann man auf folgende Weise darstellen: Die absolutalkoholische Lösung des Gerbstoffes (etwa (1 : 20) wird mit einer stask verdünnten (1 : 200) absolutalkoholischen Alkalilauge tropfenweise unter fortwährendem Schütteln versetzt. Es bildet sich an der Stelle der eintropfenden Flüssigkeit zunächst ein hochgelber Niederschlag — hervorgerufen durch den momentanen Überschuss an Alkali — der beim Umschütteln aber sofort gelblich weiss wird. Man setzt so lange Alkali zu, bis die Reaktion der Mischung neutral oder ganz schwach alkalisch ist, was man schon daran erkennt, dass sich der Niederschlag stärker gelb färbt. Nun wird die voluminöse Alkaliverbindung sofort an der Pumpe abgesaugt, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und über Phosphorpentoxyd im Vacuum getrocknet, da sie in diesem Zustand äusserst hygroskopisch ist. Auf diese Weise wurde die Kalium-, Natrium-, Rubidium- und Ammoniumverbindung dargestellt. Sie sind sämtlich gelblichweiss gefärbte, ziemlich hygroskopische, spezifisch sehr leichte Körper, löslich in heissem Methylalkohol, aus dem sie sich beim Erkalten wieder amorph abscheiden, und zeigen sämtliche Reaktionen des Gerbstoffes.

Obwohl die Alkaliverbindungen immer von fast gleicher

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. 236.

Zusammensetzung erhalten werden, lassen sie sich doch nicht auf eine gemeinsame Säure zurückführen.

0,2186 gr der Kaliumverbindung gaben 0,042 gr K_2SO_4 = 8,61% K und 0,4162 gr = 0,0776 gr K_2SO_4 = 8,36% K; ferner:

0,0696 gr = 0,1192 gr CO_2 und 0,0336 gr H_2O = 46,71% C und 5,36% H

0,0626 gr = 0,1074 gr CO_2 und 0,0316 gr H_2O = 46,78% C und 5,61% H

Diese Werte entsprechen einer Verbindung der Formel:

$$C_{18}H_{24}O_{11}K,$$

für welche sich berechnet:

C = 47,44%; H = 5,31%; K = 8,59%.

Für die analoge Rubidiumverbindung ist berechnet = 17,03% Rb, während 17,06% gefunden wurden.

Die Natrium- und Ammoniumverbindung weisen dagegen ein anderes Verhältnis auf.

0,1644 gr der Na-Verbindung gaben = 0,0302 gr Na_2SO_4 = 5,95% Na und 0,1116 gr = 0,1962 gr CO_2 und 0,057 gr H_2O = 47,94% C und 5,67% H.

Es ergibt sich daraus die Zusammensetzung $C_{16}H_{22}O_{10}Na$, welche verlangt: C = 48,33%; H = 5,58%; Na = 5,80%; 0,1534 gr der NH_3-Verbindung gaben 7,777 mgr N = 5,07%, 0,2504 gr „ „ „ „ 12,398 mgr N = 4,95%, ferner 0,1718 gr = 0,304 gr CO_2 und 0,0974 gr H_2O = 48,26% C und 6,34% H, was auf eine Verbindung $2[C_{16}H_{21}O_{10}] \cdot 3NH_3$ hindeutet. Diese verlangt C = 48,15%; H = 6,44%; N = 5,28%.

Baryum-, Blei- und Kupferverbindungen sind in ihrem Metallgehalt ziemlich schwankend und zwar spielen Temperatur, Konzentration und Überschuss von Säure oder Base dabei eine Rolle; jedoch kann man ziemlich gleichmässige Körper erhalten, wenn man die Gerbstofflösung genau mit

Ammoniak neutralisiert und mit nicht zu konzentrierten Lösungen arbeitet.

0,4094 gr der so dargestellten Bleiverbindung gaben 0,262 gr $PbSO_4$ = 43,72 % Pb und 0,4522 gr = 0,2872 gr $PbSO_4$ = 43,39 % Pb.

Die Formel $(C_{18}H_{21}O_{10})_2Pb_3$ verlangt 43,87 % Pb.

„ „ $2[C_{18}H_{22}O_{10}Pb] \cdot PbO$ = 43,32 % Pb.

Beiden liegt der ursprüngliche Gerbstoff $C_{18}H_{24}O_{10}$ zu Grunde.

Durch Fällen von neutralisierter Gerbstofflösung mit Barytwasser wurde ein gelber Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{18}H_{22}O_{10}Ba$ erhalten. Berechnet = 25,66 % Ba. Gefunden = 24,8 %.

Aus neutralem Kupferacetat mit überschüssiger Gerbstofflösung wurde die Verbindung $(C_{18}H_{21}O_{10})_2Cu_3$ als dunkelgraugrüner Niederschlag erhalten. Berechnet = 19,37 % Cu. Gefunden = 19,71 % Cu.

Das chlorogensaure Coffeïn-Kali.

Wie schon erwähnt, hatte sich beim Auflösen des methylalkoholischen Extraktes in verdünntem Alkohol eine weisse, schleimige Masse abgeschieden, die durch Filtration getrennt wurde. Sie löste sich in kochendem Methylalkohol fast klar und schied sich beim Erkalten vollständig wieder aus; in Äthylalkohol war sie fast unlöslich und mit Wasser gab sie eine trübe, schleimige Mischung. Alle Lösungen gaben mit Bleiacetat einen reichlichen, schön gelb gefärbten Niederschlag und mit Eisenchlorid Grünfärbung, genau wie Gerbstoff. Beim Verbrennen auf dem Platinblech hinterblieb ein alkalisch reagierender Rückstand, der die nicht leuchtende Flamme intensiv violett färbte, was auf Kali schliessen liess. Eine Probe wurde mit metallischem Natrium geglüht und gab, mit Ferro- und Ferrisalz und Kalilauge versetzt, beim

Ansäuern Berliner Blau. Die Substanz enthielt somit auch Stickstoff.

Schliesslich gelang es, durch Auskochen mit verdünntem Alkohol aus dem klaren Filtrat eine krystallinische Ausscheidung zu bekommen. Da dem Körper noch eine Menge schmierig-harziger Bestandteile anhafteten, musste er durch oftmaliges Umkrystallisieren aus etwa 50—60% Alkohol gereinigt werden. Er wurde schliesslich in kleinen, schön ausgebildeten rhombischen Prismen erhalten, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt waren. Die Verbindung löst sich in etwa 30 Teilen kalten Wassers und krystallisiert aus heiss gesättigten Lösungen in kugelig-traubigen Aggregaten heraus, aus verdünnteren in deutlichen Prismen und Blättchen. In heissem Methylalkohol ist sie leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen, fast weissen, warzigen Krystallhaufen ab.

Die wässerige Lösung zeigt alle Reaktionen des Gerbstoffes. Beim Veraschen auf dem Platinblech hinterbleibt eine reichliche Menge Kali. Versetzt man die Lösung des Körpers mit Kalilauge und schüttelt sofort mit Äther aus, so hinterbleiben nach dem Verdunsten des Äthers lange Nadeln von Coffeïn, welche die Murexidreaktion zeigen. Die ursprüngliche Verbindung gibt jedoch beim Eindampfen mit Chlorwasser und Befeuchten des Rückstandes mit Ammoniak diese charakteristische Reaktion nicht, da die Gegenwart des gerbstoffähnlichen Körpers störend wirkt. Einen festen Schmelzpunkt besitzt die Substanz nicht. Sie sintert bei 175° zusammen unter intensiver Gelbfärbung und zersetzt sich bei etwa 200° unter Aufblähen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1588 gr lieferten 0,274 gr CO_2 und 0,0758 gr H_2O
0,2192 „ „ 0,3768 „ „ „ 0,1044 „ „
0,1354 „ „ 0,2334 „ „ „ 0,0620 „ „

ferner gaben 0,2202 gr = 19,58 mgr N
0,2428 „ = 21,63 „ „
und 0,6420 „ = 0,0876 gr K_2SO_4
0,5762 „ = 0,0774 „ „

für die Formel $C_{25}H_{33}O_{13}N_4K$

Berechnet:		Gefunden:		
C =	47,13%	47,06%	47,01%	46,88%
H =	5,22%	5,30%	5,29%	5,28%
N =	8,82%	8,89%	8,86%	
K =	6,15%	6,11%	6,01%	
O =	32,68%	32,64%	32,83%	
	100,00%	100,00%	100,00%	

Da das Salz dieser Zusammensetzung nach ein Molekül Coffeïn enthält, so würde sich die Formel ergeben

$$C_{17}H_{23}O_{11}K \cdot C_8H_{10}O_2N_4.$$

Bei der Isolierung der dem Salz zu Grunde liegenden Säure stellte sich jedoch heraus, dass diese nicht die Formel $C_{17}H_{24}O_{11}$, sondern $C_{17}H_{22}O_{10}$ besitzt, sodass obige Verbindung demnach ein Molekül Krystallwasser enthält und folglich die Formel berechtigt ist:

$$C_{17}H_{21}O_{10}K \cdot C_8H_{10}N_4O_2 \cdot H_2O.$$

Eine direkte Wasserbestimmung liess sich nicht ausführen, da die Substanz auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 105° nur etwa 1% an Gewicht verliert, während bei 130° bereits Zersetzungserscheinungen auftreten.

Obiger Körper ist ohne Zweifel identisch mit der von Payen im Jahre 1846[1]) erhaltenen Verbindung, die er chlorogensaures Coffeïn-Kali nennt. Für die dem Salz zu Grunde liegende Chlorogensäure, — so genannt wegen der Eigentümlichkeit der wässerigen Lösungen an der Luft grün zu werden — die er jedoch nicht im reinen Zustand erhalten

[1]) Annal. Bd. 60.

hatte, berechnet er die Formel $C_{14}H_8O_7$. Payen hält die Säure für vollkommen identisch mit dem von Rochleder dargestellten Gerbstoff wegen der gleichen Reaktionen. Für die Coffeïn-Kali-Verbindung stellte er dagegen keine Formel auf. Die Existenz der letzteren wurde dann späterhin angezweifelt, da sie nie wieder erhalten wurde und Zwenger und Siebert sprachen sogar die Vermutung aus, es habe sich um unreine Chinasäure gehandelt.

Um aus dem Salz die freie Säure zu isolieren, wurde die wässerige Lösung mit verdünnter Salpetersäure versetzt — man erhält sonst den Körper nicht ganz aschefrei —, dann überschüssiges Bleiacetat hinzugegeben und mit Ammoniak vorsichtig neutralisiert. Den Niederschlag wäscht man mit heissem Wasser an der Saugpumpe tüchtig aus — sonst hält er Coffeïn zurück — verteilt ihn in Wasser und zersetzt mit Schwefelwasserstoff.

Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die einen Stich ins Grüne besitzt, wird auf ein geringes Volumen eingedampft und 24 Stunden beiseite gestellt. Nach dieser Zeit haben sich — je nach der Konzentration — kugelige Aggregate von rhombischen Prismen und Blättchen ausgeschieden oder die Flüssigkeit ist zu einer einzigen Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle wurden auf Tontellern von der Mutterlauge befreit und über Schwefelsäure getrocknet. Der so erhaltene Körper ist von fasst weisser Farbe mit einem Stich ins Grünliche. Es schmilzt zwischen 202 und 203°. Die Reaktionen und Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Gerbstoff. Auch dreht er das polarisierte Licht nach links, wie auch sein Coffeïn-Kalisalz.

Analyse:

0,0898 gr Substanz gaben 0,1738 gr CO_2 und 0,0476 gr H_2O
0,1772 „ „ „ 0,3418 „ „ „ 0,0896 „ „

Diese Werte entsprechen der Formel $C_{17}H_{22}O_{10}$.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 52,82 %	52,78 %	52,61 %
H = 5,74 %	5,93 %	5,74 %

Die Formel ergibt gegen die des Gerbstoffes ein Minus von CH_2, sodass man vermuten könnte, letzterer sei ein Methylester der Chlorogensäure.

Zur Entscheidung der Frage, ob im Gerbstoff Methoxylgruppen vorhanden sind, worauf übrigens auch die Bildung von Ameisensäure beim Kochen mit Säuren und Alkalien schliessen lässt, bediente ich mich der von Zeisel[1]) angegebenen Methode, nach welcher durch Einwirkung von konzentrierter Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) die in den Methoxylgruppen vorhandenen Methylgruppen in Gestalt von Jodmethyl abgespalten werden, welches dann mit alkoholischer Silbernitratlösung zu Jodsilber umgesetzt wird. Aus der Menge des Jodsilbers lässt sich ein Rückschlus auf die Zahl der vorhandenen Methoxylgruppen ziehen.

0,1428 gr Gerbstoff gaben 0,116 gr AgJ = 0,015312 gr Methoxyl = 10,72 %.

Eine Methoxylgruppe würde = 7,8 % der Verbindung ausmachen.

Die Chlorogensäure und das Coffeïn-Kalisalz ergaben dagegen, auf dieselbe Weise behandelt, kein Jodsilber, wodurch sich die Vermutung bestätigt, dass der Gerbstoff eine methylesterartige Verbindung der Chlorogensäure ist. Die Kaliverbindung des Gerbstoffes wurde ebenfalls in dieser Hinsicht geprüft, lieferte aber nur eine geringe Menge Jodsilber, die kaum 1 % Methoxyl entspricht. Es ergibt sich daraus die überraschende Tatsache, dass das Methyl zum grössten Teil durch Kali abgespalten wurde und letzteres an seine Stelle getreten ist. Es wurde deshalb der Versuch ge-

[1]) Monatshefte für Chemie 1885, pag. 689.

macht, mit Hilfe dieser Kaliverbindung das chlorogensaure Coffeïn-Kali künstlich zu erhalten. Zu dem Zweck wurde 1 gr der Kaliverbindung in wenig Wasser gelöst und eine heisse alkoholische Lösung von 0,45 gr Coffeïn hinzugesetzt. Trübt sich die Flüssigkeit noch in der Wärme, so muss man einige Tropfen Wasser hinzufügen, bis sie wieder klar wird. Nach etwa 24stündigem Stehen in einem kühlen Raum schieden sich am Rand und auf dem Boden des Gefässes warzenförmige Krystallhaufen ab, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden und der im Kaffee natürlich vorkommenden Verbindung durchaus glichen. Durch die Analyse wurde bestätigt, dass die beiden Körper vollkommen identisch sind.

0,0774 gr gaben 0,132 gr CO_2 und 0,0386 gr H_2O, ferner lieferten 0,1646 gr = 14,781 mgr N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 47,13%	46,81%
H = 5,22%	5,54%
N = 8,82%	8,98%

Möglicherweise findet die Bildung obigen Salzes im Kaffee auf ähnliche Weise statt. Jedenfalls ist der Gerbstoff das primäre Produkt, denn er findet sich in grösserer Menge (etwa 2%) und auch zum Teil im freien Zustand vor, während die Chlorogensäure nur in Form dieses Doppelsalzes vorzukommen scheint (ca. 1%).

Auf dieselbe Weise konnte auch die analoge Rubidiumverbindung erhalten werden. Der Körper wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und unterscheidet sich äusserlich in nichts von der Kaliverbindung.

0,2406 gr Substanz lieferten 20,908 mgr N = 8,69%.

Berechnet für $C_{17}H_{21}O_{10}Rb \cdot C_8H_{10}N_4O_2$ = 8,45% N.

Dagegen bildeten Natrium und Ammoniumsalz mit Coffeïn keine schwerlöslichen Verbindungen, auch gelang es nicht,

Theobromin an Stelle von Coffeïn einzuführen, wegen der Schwerlöslichkeit des ersteren.

Eine Verbindung von Gerbstoff mit Coffeïn wurde nicht erhalten, dagegen schieden sich aus einer alkoholischen Lösung von Coffeïn und Chlorogensäure — wobei die beiden im Verhältnis ihrer Molekulargewichte standen — weisse Krystalle ab, deren Stickstoffgehalt der Zusammensetzung entspricht:

$$C_{17}H_{22}O_{10} \cdot 3[C_8H_{10}N_4O_2] \cdot 3H_2O.$$

0,1228 gr ergaben 20,237 mgr N = 16,48%, während obige Verbindung = 16,47% N verlangt. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 151°.

Der Versuch, durch Methylierung des Kaliumsalzes der Chlorogensäure den ursprünglichen Gerbstoff zu erhalten, gelang nicht. Das Salz wurde in Methylalkohol verteilt und im Einschlussrohr mit der berechneten Menge Jodmethyl auf 130° erhitzt, da bei Wasserbadtemperatur eine Reaktion nicht eintrat. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft und der bräunlich gefärbte Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, durch Äther ausgefällt und über Phosphorpentoxyd im Vacuum getrocknet. Beim Zerreiben resultierte ein bräunlich gelbes Pulver, welches sich ganz wie Gerbstoff verhielt, bei der Elementaranalyse jedoch nur mehr 40% Kohlenstoff ergab, sodass also durch das Erhitzen eine Zersetzung eingetreten war, was leicht erklärlich ist, da sich der Gerbstoff über 110° schon verändert. Dieselbe Beobachtung wurde bei der versuchten Äthylierung gemacht, hier enthielt der erhaltene Körper 44% Kohlenstoff.

Acetylierung des Gerbstoffes.

C. Rundqvist[1]) erhielt durch Kochen von Kaffeegerbstoff mit Eisessig und Essigsäureanhydrid eine Hexaacetyl-

[1]) Chem. Centralblatt 1901. II.

verbindung als graues, stäubendes Pulver, für die er die Formel $C_{34}H_{32}O_{13}(COCH_3)_6$ berechnete.

Zunächst wurde die Acetylierung ebenfalls nach dieser gewöhnlichen Methode ausgeführt und zwar wurde der Gerbstoff mit der zehnfachen Menge Eisessig und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Eingiessen der heissen Lösung in Wasser entstand eine milchige Flüssigkeit, aus der sich das Acetylprodukt beim Versetzen mit Kochsalz in gelblichweissen Flocken abschied. Es zeigte sich jedoch, dass der so erhaltene Körper nicht dem ursprünglichen Gerbstoff entspricht, denn die daraus regenerierte Verbindung enthielt bedeutend weniger Kohlenstoff als das Ausgangsmaterial. Der Verlust entsteht dadurch, dass beim Kochen mit Säuren aus dem Molekül Kohlensäure abgespalten wird, wie durch vorgelegtes Barytwasser nachgewiesen werden konnte.

Es wurden deshalb Versuche mit Acetylchlorid angestellt, welches jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur so heftig auf den Gerbstoff einwirkt, dass die Mischung ins Sieden gerät, wodurch eine mehr oder weniger gefärbte Verbindung resultiert. Am besten erwies sich schliesslich folgendes Verfahren, das auch gleichmässige Resultate ergab:

Man löst den Gerbstoff in der etwa fünffachen Menge Eisessig, setzt zerriebenes, entwässertes Natriumacetat hinzu und tropft in die Mischung langsam unter Umrühren Acetylchlorid ein, während man durch kaltes Wasser kühlt. Nach einiger Zeit giebt man noch einen reichlichen Überschuss von Acetylchlorid hinzu und stellt beiseite. Die milchige Flüssigkeit nimmt hierbei vorübergehend eine citronengelbe Farbe an. Nach 24stündigem Stehen giesst man die Mischung unter Umrühren in viel Wasser ein und bringt durch Zusatz von reinem Kochsalz das Acetylderivat zur Abscheidung.

Zur Reinigung wird der Körper nochmals in Eisessig gelöst und das Filtrat wieder durch Kochsalzlösung gefällt. Den rein weissen Niederschlag wäscht man mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus und trocknet ihn über Schwefelsäure.

Das so erhaltene Produkt ist ein weisses, sehr voluminöses, leicht stäubendes Pulver, welches bei 80° erweicht und bei etwa 100° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmilzt. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Eisessig, Essigsäureanhydrid, Aceton, Alkohol, Methylalkohol und namentlich leicht in Essigäther; dagegen fast gar nicht in Äther, sodass man zur eventuellen weiteren Reinigung die Essigätherlösung durch viel Äther fällen kann, wobei allerdings die Fällung sehr unvollständig ist.

Der Körper ist Säuren gegenüber ziemlich beständig. Konzentrierte Salzsäure löst ihn beim schwachen Erwärmen zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der er bei Zusatz von Wasser in rein weissen Flocken wieder gefällt wird. Mit konzentrierter Salpetersäure entsteht in der Kälte eine gelbe Lösung, die mit viel Wasser eine Ausscheidung von gelblichen Flocken gibt. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn mit gelbbrauner Farbe auf, die später rotbraun wird und auf Zusatz von wenig Wasser in kirschrot übergeht mit bläulicher Fluorescenz. Die Eisessiglösung nimmt reichliche Mengen Brom auf und beim Vermischen mit Wasser fällt ein gebromtes Acetylderivat in gelben Flocken aus. Die alkoholische Lösung reduziert ammoniakalisches Silbernitrat erst beim Erwärmen. In Kalilauge löst sich die Verbindung mit gelber Farbe, welche nach einiger Zeit in Gelbrot und Braun übergeht.

Bei der Elementaranalyse ergaben:

0,0982 gr Substanz = 0,1982 gr CO_2 und 0,0520 gr H_2O
0,0994 „ „ = 0,2002 „ „ „ 0,0498 „ „

Diese Werte würden einer Pentaacetylverbindung von der Formel $C_{28}H_{34}O_{15}$ entsprechen.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 55,06%	55,04%	54,93%
H = 5,61%	5,88%	5,60%

Zur direkten Bestimmung der Acetylgruppen wurde eine abgewogene Menge des Körpers im Fraktionskolben mit konzentrierter Kalilauge verseift, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Phosphorsäure übersättigt. Der Fraktionskolben wurde sofort mit einem absteigenden Kühler verbunden und dieser durch einen Vorstoss verlängert, der in destilliertes Wasser eintaucht. Die Verschlüsse müssen bei diesem Versuch sämtlich aus Gummi bestehen, um ein Aufsaugen des Destillates zu verhindern. Man erhitzt nun vorsichtig zum Sieden und destilliert ziemlich weit ab. Der Rückstand wird dann noch wiederholt mit Wasser aufgenommen und die Destillation so lange fortgesetzt, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert. Das Destillat erhitzt man am Rückflusskühler einige Zeit auf 80°, um die Kohlensäure zu entfernen, kühlt rasch ab und titriert mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge.

Es bilden sich bei dieser Destillation durch Zersetzung des Gerbstoffes auch geringe Mengen anderer flüchtigen Säuren, weshalb zur Kontrolle 2 gr des reinen Gerbstoffes auf dieselbe Weise behandelt wurden. Das Destillat verbrauchte zur Sättigung 3 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge, sodass für 0,2 gr der Acetylverbindung der Fehler höchstens 0,3 ccm beträgt, wodurch jedoch das Resultat nicht beeinflusst wird. Von zwei verschiedenen Präparaten wurden 0,2242 und 0,2600 zur Bestimmung angewandt, wobei 18,3 und 21,8 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge verbraucht wurden, was einer Menge von 35,09% und 36,05% Acetyl entspricht. Die Formel $C_{28}H_{34}O_{15}$ verlangt 35,27% CH_3CO, sodass also tatsächlich

die oben berechnete Pentaacetylverbindung vorliegt von der Zusammensetzung $C_{18}H_{19}O_{10}(CH_3CO)_5$.

Acetylierung der Chlorogensäure.

Die Chlorogensäure wurde ebenfalls nach der oben beschriebenen Methode acetyliert. Auch hier trat vorübergehend die citronengelbe Farbe im Reaktionsgemisch auf. Das durch Wasser gefällte Produkt wurde nach dem Auswaschen in Eisessig gelöst und das Filtrat unter Umrühren wieder in viel Wasser eingegossen. Nach etwa 24stündigem Stehen hatte sich der grösste Teil der Acetylverbindung in harten Krystallmassen, die aus kugeligen Aggregaten bestanden, am Boden des Fällungsgefässes abgesetzt, welche nach dem Abwaschen über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0,1082 gr Substanz ergaben 0,2118 gr CH_2 und 0,054 gr H_2O. Diese Werte entsprechen aber einer Triacetylverbindung $C_{23}H_{28}O_{13}$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 53,88%	53,59%
H = 5,51%	5,54%

Ferner ergaben 0,2028 gr, zur Acetylbestimmung wie oben behandelt, ein Destillat, welches 20,0 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge zur Neutralisation verbrauchte, was einem Gehalt von 24,8% Acetyl entspricht. Obige Formel verlangt 25,2% Acetyl, sodass in der Tat eine Triacetylverbindung vorliegt von der Zusammensetzung $C_{17}H_{19}O_{10}(CH_3CO)_3$, während beim Gerbstoff merkwürdigerweise stets eine Pentaacetylverbindung erhalten wurde. Der Körper besitzt dieselben Eigenschaften und Reaktionen wie letztere, nur ist er vermöge seiner Krystallisationsfähigkeit spezifisch schwerer.

Regeneration des Gerbstoffes aus der Acetylverbindung.

Die Regeneration gelang nur unvollkommen. Es wurde zunächst der Versuch gemacht, durch Kochen mit frisch gefälltem Bleihydroxyd die Acetylgruppen abzuspalten. Beim Erwärmen der Mischung bildet sich sofort eine schön gelb gefärbte Verbindung, die nach dem Auswaschen in Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Der beim Eindampfen des Filtrates erhaltene Gerbstoff ist von gelblicher Farbe und zeigt alle Reaktionen des ursprünglichen Körpers, die Ausbeute ist jedoch nur sehr gering. Kocht man jedoch, um letztere zu verbessern, die Mischung länger als 15 Minuten, so findet ein Grünwerden der Bleiverbindung durch Oxydation statt.

Um eine etwas grössere Menge des Körpers zu erhalten, mussten die Acetylgruppen mit Kali abgespalten werden. Zu dem Zweck wurde die Acetylverbindung mit verdünnter Kalilauge verrieben und die Lösung rasch mit Essigsäure übersättigt. Die noch unzersetzte Verbindung scheidet sich hierbei aus und wird abfiltriert. Die saure Lösung fällt man nach vorsichtiger Neutralisation mit Bleiacetat und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Der beim Eindampfen des Filtrats erhaltene Gerbstoff ist zwar bräunlich gefärbt, zeigt aber alle Reaktionen der ursprünglichen Verbindung. Die Elementaranalyse ergab jedoch nur mehr 47,75 % Kohlenstoff und 5,94 % Wasserstoff, sodass also schon durch die kurze Einwirkung des Kalis eine Veränderung des Gerbstoffes eingetreten war.

Benzoylierung des Gerbstoffes.

Es war vorauszusehen, dass sich der Gerbstoff gegen Benzoylchlorid ebenso verhalten würde, wie gegen Acetylchlorid; der Versuch bestätigte auch diese Vermutung.

5 gr Gerbstoff wurden mit 30 gr Benzoylchlorid etwa

15 Minuten am Rückflusskühler gekocht, und die Mischung unter fortwährendem Umrühren in Alkohol eingegossen, wobei sich die Benzoylverbindung in feinster Verteilung als gelblich grauer Niederschlag ausschied. Die Hauptmenge der beigemischten Benzoesäure konnte durch wiederholtes Auflösen in Essigäther und Eingiessen in Alkohol entfernt werden, während die letzten Spuren durch Ausschütteln mit Äther weggenommen wurden, bis derselbe beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterliess. Nach dem Trocknen stellt der Körper ein graues voluminöses und leicht stäubendes Pulver dar, welches zwischen 175° und 185° zu einer schwarzen zähen Flüssigkeit schmilzt. Die Analyse ergab folgende Daten: 0,1398 gr Substanz lieferten 0,3548 gr CO_2 und 0,0646 gr H_2O
0,0706 „ „ „ 0,1798 „ „ „ 0,0332 „ „
Diese Zahlen deuten auf eine Pentabenzoylverbindung hin von der Formel $C_{18}H_{19}O_{10}(C_6H_5CO)_5$

Berechnet:	Gefunden:	
C = 69,11 %	69,22 %	69,46 %
H = 4,82 %	5,13 %	5,26 %

Die Verbindung löst sich in Eisessig und besonders leicht in Essigäther, nicht in Äther und Alkohol. Sie benetzt sich nur schwer mit Wasser und ist sehr beständig. Durch konzentrierte Kalilauge wird sie erst beim Kochen unter Gelbfärbung gelöst und zersetzt. Schwefelsäure nimmt sie mit bräunlicher Farbe auf, bei Zusatz von Wasser fällt sie scheinbar unverändert in grauen Flocken wieder aus.

Bromierung des Gerbstoffes.

Schon Hlasiwetz hatte beobachtet, dass eine wässerige Lösung des Kaffeegerbstoffes beim Versetzen mit Bromwasser das Brom unter Entfärbung absorbiert. Bei weiterem Zusatz färbt sich dann die Flüssigkeit orangerot und es entsteht ein hellrotbrauner amorpher Niederschlag. Nach dem Trocknen

bildet er ein gelblich-braunes Pulver, welches sich in Ammoniak zu einer goldgelben Flüssigkeit löst, aus der es beim Übersättigen mit Säuren als gelbbrauner Niederschlag wieder ausfällt.

Diese Bromverbindung hat Kunz-Krause[1]) untersucht und 32,98 % Brom darin gefunden. Da er in dem Filtrat Zucker nachweisen konnte, so kam er zu dem Schluss, dass der Gerbstoff durch Einwirkung von Brom in Kaffeesäure und einen Zucker gespalten wird und hielt das Bromderivat für Monobromkaffeesäure.

Der Versuch hat gezeigt, dass die durch Einwirkung von Bromwasser erhaltenen Verbindungen in ihrer Zusammensetzung ziemlich schwankend sind, weshalb zur Darstellung eines einheitlichen Bromkörpers ein anderer Weg eingeschlagen wurde. Am geeignetsten erwies sich die Bromierung in Eisessiglösung.

5 gr Gerbstoff wurden bei gewöhnlicher Temperatur in Eisessig gelöst und die Flüssigkeit tropfenweise mit Brom versetzt, wobei eine Temperaturerhöhung stattfindet. Dann gibt man noch einen Überschuss von Brom hinzu, sodass die Mischung deutlich danach riecht und stellt beiseite. Nach etwa 24-stündigem Stehen giesst man die dunkelbraunrot gefärbte Flüssigkeit, die immer noch überschüssiges Brom enthalten muss, was sich durch den Geruch leicht feststellen lässt, unter Umrühren in viel Wasser ein, wobei sich der Bromkörper in ziegelroten Flocken abscheidet. Der abfiltrierte Niederschlag wird nochmals in Eisessig gelöst, die Lösung filtriert und wieder durch Wasser gefällt. Nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der Silberreaktion trocknet man im Exsiccator über Schwefelsäure.

Das so erhaltene Produkt bildet ein zinnoberrotes Pulver,

---

[1]) Arch. d. Pharm. 231, p. 637.

welches bei etwa 105° unter Zersetzung schmilzt. Es ist leicht löslich in Äther, Essigäther, Alkohol, Eisessig und Chloroform, auch in Ammoniak. Die alkoholische Lösung wird mit Eisenchlorid grün, auf Zusatz von Soda scheidet sich ein dunkelrotbrauner Niederschlag aus. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen reduziert, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. In Kalilauge löst sich der Körper mit dunkelroter Farbe. Mit Acetylchlorid übergossen, löst er sich unter heftiger Reaktion, beim Eingiessen der Mischung in Wasser scheidet sich eine acetylierte Bromverbindung in gelben Flocken ab.

Bei einer Brombestimmung nach Carius ergaben 0,1462 gr Substanz = 0,157 gr Ag Br = 45,7 % Br. Dies spricht für eine Tetrabromverbindung $C_{18} H_{20} Br_4 O_{10}$, welche 44,67 % Brom verlangt.

Die Chlorogensäure wurde ebenfalls in der oben erwähnten Weise bromiert und lieferte ein analoges Produkt von gleichem Aussehen und gleichen Eigenschaften.

0,2168 gr Substanz gaben 0,2382 gr Ag Br = 46,75 % Brom, für $C_{17} H_{18} O_{10} Br_4$ berechnet = 45,7 % Br, sodass auch dieses Resultat auf eine Tetrabromverbindung hinweist.

Die Spaltung des Kaffeegerbstoffes.

Der Kaffeegerbstoff wurde bisher allgemein als ein Glycosid betrachtet, und zwar als eine Verbindung der Kaffeesäure mit einem Zucker. Die Konstitution der Kaffeesäure — 1, 3, 4, Dioxyzimmtsäure — ist durch die Arbeiten Tiemanns[1]) vollkommen klargestellt. Über die Natur des Zuckers gehen jedoch die Angaben der Autoren auseinander. Hlasiwetz[2]) schildert den durch Zersetzung des Gerbstoffes mit starker Kalilauge erhaltenen Zucker als einen nicht

[1]) Berichte 1876, p. 646.
[2]) Annal. 142, p. 219.

krystallisierbaren Sirup von bitterlich-fadem Geschmack, der die bekannten Glycosereaktionen gibt und dem ungefähr die Formel $C_6H_{10}O_4$ zukommt. Nach Kunz-Krause[1]) lässt sich durch Behandlung mit Brom oder mit verdünnter Salpetersäure eine optisch inaktive Glycose gewinnen. F. Koch[2]) stellte aus dem durch Spaltung des Gerbstoffes von Scrophularia nodosa erhaltenen Zucker ein Osazon vom Schmelzpunkt 204° dar. Cazeneuve und Haddon erhielten durch direkte Einwirkung von Phenylhydrazin auf Kaffeegerbstoff ein bei 180° schmelzendes Osazon, dessen Zusammensetzung einem Zucker von der Formel $C_6H_{12}O_6$ entspricht. Sie halten den Körper für eine neue Zuckerart und den Gerbstoff für eine Diätherverbindung der Kaffeesäure mit diesem Zucker. L. Graf[3]) gelang es dagegen nicht, aus dem Gerbstoff einen Zucker abzuspalten. Um Klarheit in diese Frage zu bringen, wurden auch die verschiedenen Versuche, bei denen die Autoren Zucker erhalten hatten, wiederholt.

I. Behandeln des Gerbstoffes mit verdünnten Säuren.

Rochleder[4]) gibt an, dass der Gerbstoff beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im wesentlichen nicht verändert, sondern dass lediglich eine geringe Menge Viridinsäure gebildet wird. Nach Kunz-Krause[5]) soll der Gerbstoff durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure in der Hitze auch unter Druck nur zum Teil gespalten werden, unter Bildung von etwas Zucker. Derselbe Autor hat dagegen nach seiner Angabe durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure eine glatte und vollständige Spaltung erzielt.

Der Versuch Rochleders wurde in folgender Weise ab-

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. 231, p. 613.
[2]) Arch. d. Pharm. 1895, p. 88.
[3]) Zeitschr. für angew. Chemie 1901, Heft 43.
[4]) Annal. Bd. 82, p. 194.
[5]) Arch. d. Pharm. Bd. 231, p. 613.

geändert, um etwa entstehende flüchtige Produkte nicht zu übersehen:

10 gr Gerbstoff wurden in einem Kolben, der mit absteigendem Köchler verbunden war, mit 200 ccm 5 % Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und 100 ccm Flüssigkeit abdestilliert. Während des Erhitzens setzt sich an der Wand des Kolbens über der siedenden Flüssigkeit häufig ein purpurroter Anflug an, der sich in der Mischung wieder farblos auflöst und durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die gebildete Kaffeesäure entsteht. Beim Erkalten scheidet sich eine geringe Menge eines dunklen in Wasser und Äther unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Harzes ab. Die Flüssigkeit wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, dem durch das oben erwähnte Zersetzungsprodukt eine schön rotviolette Fluorescenz erteilt wird. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein rötlich braun gefärbtes Harz, in welchem sich nach längerem Stehen kleine Krystalle ausscheiden, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 198° schmelzen und alle Reaktionen der Kaffeesäure zeigen. (Alle dargestellte Kaffeesäure schmolz bei 198—199° und nicht wie Bamberger angibt 195°). Die schwefelsaure Flüssigkeit gibt nach dem Neutralisieren mit Bleiacetat einen grünlichen Niederschlag, dagegen mit Eisenchlorid und Sodalösung wie vorher die Gerbstoffreaktion, sodass also das Molekül durch die Säure nur unvollkommen gespalten wird, sondern zum Teil in Oxydationsprodukte übergeht, die mit Bleiacetat grüne Fällungen liefern, was ja auch Rochleder bereits beobachtet hatte.

Um festzustellen, ob sich bei der Spaltung eine Zuckerart gebildet hatte, wurde die schwefelsaure Flüssigkeit mit Baryumcarbonat neutralisiert und zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heissem Alkohol ausgekocht und abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb eine geringe Menge einer Baryumverbindung, welche nach längerem Erhitzen

Fehlings Lösung schwach reduzierte wie Gerbstoff. Mit Phenylhydrazin konnte jedoch kein Osazon erhalten werden, demnach war kein Zucker vorhanden.

Das wässerige Destillat reagierte ziemlich stark sauer und besass einen intensiven, an Juchtenleder erinnernden Geruch. Mit Barytwasser gab es eine starke milchige Trübung, was Kohlensäure vermuten liess. Beim Ausäthern verblieb nach dem Verdunsten des Äthers auf dem Uhrglas eine geringe Menge einer stark sauren Flüssigkeit, die neben Baldriansäure den stechenden Geruch der Ameisensäure erkennen liess. Ein Teil der wässerigen Lösung wurde mit Bleiacetat versetzt und gab einen weissen Niederschlag. Beim Erwärmen mit Silbernitratlösung trat Reduktion ein, welche Reaktion von den flüchtigen Säuren nur die Ameisensäure zeigt. —

Um festzustellen, ob sich bei längerem Erhitzen grössere Mengen flüchtiger Säuren bilden, wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass jedesmal nach dem Abdestillieren von 100 ccm Flüssigkeit der Kolbeninhalt mit Wasser wieder auf das alte Volumen ergänzt wurde. Nach der fünften Destillation reagierte die übergehende Flüssigkeit nur noch schwach sauer. Das Destillat wurde nun heiss mit frisch gefälltem Baryumcarbonat neutralisiert, filtriert und zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine verhältnismässig geringe Menge eines bräunlich gefärbten Baryumsalzes, welches intensiv nach Baldriansäure roch, namentlich bei Zusatz von Schwefelsäure. Eine Probe wurde im Reagensglas in Alkohol verteilt und mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, nach kurzer Zeit trat der angenehm fruchtartige Geruch des Baldriansäureäthylesters auf, unter Rotfärbung der Lösung. Der Rest des Salzes wurde mit heissem Wasser behandelt, um den leichter löslichen ameisensauren Baryt möglichst zu entfernen, und mit dem Rückstand eine Baryum-

bestimmung gemacht. Diese ergab jedoch einen Mittelwert für Ameisensäure und Baldriansäure.

Um Kohlensäure nachzuweisen, wurden 5 gr Gerbstoff mit 10% Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht und das entstehende Gas in Barytwasser geleitet. Es entstand ein reichlicher weisser Niederschlag von Baryumcarbonat, der sich in Säuren unter Aufbrausen löste. Auch nach fünfstündigem Kochen wurde noch Kohlensäure abgespalten.

Ähnliche Resultate erhält man bei Wiederholung des Versuches mit Salzsäure in verschiedenen Konzentrationen. Auch Phosphorsäure verhält sich ebenso, dagegen konnte durch organische Säuren, wie Weinsäure und Oxalsäure auch nach längerem Kochen nur eine sehr geringe Spaltung erzielt werden.

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure ist das Resultat insofern ein anderes, als durch Oxydation des Gerbstoffes Oxalsäure gebildet wird, ausserdem entsteht Blausäure, welche beim Destillieren in das Destillat übergeht und durch Silbernitrat abgeschieden werden kann. Beides hatte bereits Rochleder beobachtet; dagegen kann die Angabe Kunz-Krauses nicht bestätigt werden, der bei diesem Versuch einen inaktiven Zucker erhielt. Die mit Soda neutralisierte Flüssigkeit wurde mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, zur Trockne verdampft und mit Wasser aufgenommen. Die so erhaltene Lösung gab weder mit Phenylhydrazin noch mit alkalischem Kupfersulfat eine Reaktion.

II. Spaltung des Gerbstoffes durch Alkalien.

Nach Hlasiwetz Angabe[1]) wurden 10 gr Gerbstoff mit 50 ccm Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,25 dreiviertel

[1]) Annal. Bd. 142, p. 219.

Stunden am Rückflusskühler gekocht. Auch hier wurde der Versuch insofern abgeändert, als nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure zunächst Wasserdampf durch die Mischung geleitet wurde, so lange die übergehende Flüssigkeit noch sauer reagierte. Das Destillat besass den gleichen Geruch, wie das von der Säurebehandlung stammende, nur in schwächerem Masse. Bei Zusatz von Bleiacetat entstand ein weisser Niederschlag, beim Erwärmen mit Silbernitratlösung trat Reduktion ein, auch konnte man die Ameisensäure beim Ausäthern und Verdunsten des Äthers sofort an ihrem stechenden Geruch erkennen.

Um die schwefelsaure Lösung auf Zucker zu prüfen, wurde zunächst zur Entfernung der Kaffeesäure mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, mit Baryumcarbonat neutralisiert und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in heissem Alkohol aufgenommen, die Flüssigkeit verdampft und die wässerige Lösung mit Fehlings Lösung und Fischers Reagens auf Zucker geprüft, jedoch mit negativem Resultat.

Wenn man Kaffeegerbstoff mit 30% Kalilauge übergiesst, so löst er sich unter starker Wärmeentwicklung. Übersättigt man dann die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt der intensive Baldriansäuregeruch auf, und beim Erkalten scheidet sich Kaffeesäure in gut ausgebildeten Krystallen ab; jedoch muss die Lösung etwas verdünnt werden, da sonst das schwerlösliche Kaliumsulfat mit herausfällt. Aber auch in diesem Falle konnte keine Spur von Zucker nachgewiesen werden. Bei der Arbeitsmethode nach Hlasiwetz war das ja überhaupt nicht zu erwarten, denn die sonst so beständigen Zuckerarten werden beim Kochen mit einer etwa 30% Kalilauge sicherlich verändert oder zerstört.

Die Spaltung findet übrigens auch mit verdünnterer Kali-

lauge schon in der Kälte statt, man braucht den Gerbstoff nur in etwa 15 % Kalilauge zu lösen und nach 10—15 Minuten mit Schwefelsäure zu übersättigen, worauf die Säure nach einiger Zeit auskrystallisiert. Allerdings ist die Spaltung nicht ganz vollständig, denn aus der von Kaffeesäure vollkommen befreiten Flüssigkeit konnte eine braun gefärbte Säure isoliert werden, die durch Bleiacetat braun gefällt wurde, gegen Ferrichlorid nicht mehr reagierte, jedoch beim Kochen mit Kalilauge nochmals Kaffeesäure gab.

Auch durch Kochen mit konzentriertem Ammoniak lässt sich aus dem Gerbstoff Kaffeesäure abspalten. Da dies jedoch so nur unvollkommen geschieht, wurden 10 gr Gerbstoff mit 50 ccm einer 25 % Ammoniaklösung eine Stunde lang im siedenden Wasserbad in einer Druckflasche erhitzt. Um das überschüssige Ammoniak zu verjagen, dampft man zur Sirupdicke ein und verdünnt dann wieder mit etwas Wasser. Beim Erkalten scheiden sich aus der Flüssigkeit reichlich warzenförmige Krystallmassen ab, welche auf einem Tonteller getrocknet wurden. Die dunkelbraun gefärbte Mutterlauge gibt beim Ansäuern mit Essigsäure eine weitere Ausscheidung dieses Körpers. Das Filtrat wird durch Bleiacetat bräunlichgelb gefällt, und beim Zersetzen der Bleiverbindung resultiert ein Körper, der dem ursprünglichen Gerbstoff in den Reaktionen ähnlich ist, und beim Kochen mit Kalilauge Kaffeesäure liefert, ein Zeichen, dass auch unter obigen Bedingungen die Spaltung nicht ganz vollkommen ist. Auch bei diesem Versuch konnte kein Zucker nachgewiesen werden.

Die oben erwähnten Krystalle wurden in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich der Körper in schönen gelblichweissen monoklinen Prismen ab, die bei 209° schmelzen. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht Ammoniak und es bildet sich Kaffeesäure, die man in schönen Krystallen erhält, wenn man

mit Schwefelsäure übersättigt, ausäthert und den Äther verdunsten lässt. Da sich aus der angesäuerten Lösung des Körpers mit Äther keine Kaffeesäure ausschütteln lässt, so ist die Verbindung als das Amid der Kaffeesäure zu betrachten. Es gaben bei der Elementaranalyse 0,1362 gr = 0,2716 gr CO_2 und 0,069 gr H_2O, ferner 0,127 gr = 9,182 mgr N.

Diese Werte entsprechen aber der Zusammensetzung $C_9 H_{11} O_4 N$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 54,7 %	54,48 %
H = 5,63 %	5,67 %
N = 7,12 %	7,23 %

das heisst, das Kaffeesäureamid krystallisiert aus wässeriger Lösung mit einem Molekül Krystallwasser = $C_8 H_7 O_2 —CONH_2 \cdot H_2O$ und besitzt infolgedessen dieselbe empirische Zusammensetzung wie das primäre Ammonsalz, von dem es sich jedoch vor allen Dingen durch die Schwerlöslichkeit in Wasser unterscheidet.

Das Amid ist in Äther fast unlöslich, löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton.

In grösseren Krystallen aus Alkohol und Aceton besitzt der Körper eine mehr hellrehbraune Farbe, während die Prismenflächen fast Diamantglanz zeigen. Die wässerige Lösung ist neutral und gibt mit Bleiacetat einen hellgelben Niederschlag mit einem Stich ins Grüne. Mit Ferrichlorid entsteht Grünfärbung, auf Zusatz von Soda ein rötlich-brauner Niederschlag. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reduziert.

III. Behandlung des Brom.

Nach Kunz Krause[1]) wurden 5 gr Gerbstoff in Wasser gelöst, mit überschüssigem Bromwasser versetzt, und der

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. 231, p. 613.

Niederschlag nach einigen Stunden abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Kalilauge neutralisiert, mit Bleiessig gefällt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit heissem Alkohol aufgenommen, wieder verdampft, und die wässerige Lösung auf Zucker geprüft, jedoch auch mit negativem Erfolg. Kunz Krause nimmt an, dass der Gerbstoff in Bromkaffeesäure und Zucker gespalten wird, in Wirklichkeit entsteht jedoch ein Bromprodukt des Gerbstoffes, welches je nach der Arbeitsweise mehr oder weniger Brom enthält.

IV. Behandlung mit Phenylhydrazin.

Nach Cazeneuve und Haddon[1]) wurden 5 gr Gerbstoff in 100 gr Wasser gelöst und mit 10 gr Phenylhydrazin und soviel Essigsäure versetzt, bis die Flüssigkeit klar war. Die Mischung wurde unter Einleiten von Kohlensäure auf dem Wasserbad erhitzt. Jedoch konnte nicht die geringste Spur eines Osazons erhalten werden.

V. Spaltung durch Schimmelpilze.

Lässt man eine verdünnte Gerbstofflösung im offenen oder leicht verschlossenen Gefäss stehen, so bilden sich nach einigen Tagen Kolonien von Penicillium und Mucor-Arten. Schüttelt man dann nach einiger Zeit mit Äther aus, so zeigt sich, dass die Flüssigkeit freie Kaffeesäure enthält. Dieselbe wurde aus Wasser umkrystallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 198°. Zucker konnte auch hier nicht nachgewiesen werden.

(Der Gerbstoff wird übrigens durch Pepsin, Diastase und Invertin nicht wesentlich verändert).

Es ist demnach nicht gelungen, auf irgend eine Weise Zucker aus dem Gerbstoffmolekül abzuspalten, woraus folgt,

[1]) Journal d. Pharm. 1897, p. 59.

dass der Gerbstoff kein Glycosid ist, und die diesbezüglichen Angaben auf Irrtum beruhen.

Die Oxydation des Kaffeegerbstoffes.

Trotz der vielen Oxydationsversuche, die angestellt wurden, gelang es nicht, einen Körper zu erhalten, der einen weiteren Einblick in die Konstitution des Gerbstoffes gestattet.

Als häufiges Oxydationsprodukt tritt die sogenannte Viridinsäure auf, welche Rochleder bereits im Jahre 1847 beobachtet hatte.[1]) Lässt man eine schwach alkalische Gerbstofflösung an der Luft stehen, so färbt sie sich von oben her schön grün unter Sauerstoffaufnahme. Namentlich die ammoniakalische Lösung wird sehr rasch oxydiert und besonders, wenn der Gerbstoff zuckerhaltig ist. Durch Zink und Schwefelsäure kann man die grüne Lösung wieder entfärben, das heisst reduzieren. Die Säure lässt sich durch Fällen mit Blei und Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff isolieren und bildet ein dunkelbraunes in Wasser leicht lösliches Pulver. Mit Metallsalzen gibt sie dunkelgrün bis blau gefärbte Niederschläge. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit dunkelroter Farbe, auf Zusatz von Wasser fallen aus der Lösung blauviolette Flecken aus. Mit Bromwasser entsteht in der Lösung der Säure ein dunkelbrauner Niederschlag, ebenso mit Chlorwasser bei stärkerer Konzentration. Durch Acetylchlorid entsteht eine braun gefärbte Acetylverbindung, die in heissem Wasser löslich ist und beim Erkalten wieder ausfällt.

Durch energische Oxydationsmittel wie Chromsäure und Permanganat in saurer und alkalischer Lösung wird das Gerbstoffmolekül vollständig zerstört, und man erhält beim Ausäthern lediglich eine geringe Menge Vanillin, welches beim Verdunsten des Äthers in feinen Nädelchen zurückbleibt.

---

[1]) Annal. Bd. 63, p. 193.

Auch durch alkalische Ferricyankaliumlösung wird etwas Vanillin gebildet.

Durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure wird Oxalsäure und Pikrinsäure gebildet, welch letztere mit Cyankalium nachgewiesen wurde.

30% Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf den Körper fast nicht ein, erst beim Versetzen mit Kalilauge tritt nach einiger Zeit eine lebhafte Sauerstoffentwicklung ein, wobei sich die etwas dunkler gewordene Flüssigkeit vollkommen aufhellt. Nach Beendigung der Reaktion gibt die Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung mehr, mit Bleiacetat entsteht ein gelblich-grauer Niederschlag. Durch Zersetzen der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff erhält man eine gelbliche stark sauer reagierende Lösung, welche beim Eindampfen eine amorphe Säure von hornartiger Beschaffenheit hinterlässt, die nicht weiter untersucht wurde. Ähnliche Körper wurden durch Baryumsuperoxyd und Bleisuperoxyd mit Säuren erhalten.

Trockene Destillation des Gerbstoffes.

3 gr Gerbstoff wurden in einer kleinen Retorte langsam erhitzt. Die Masse bläht sich zunächst stark auf, und es destilliert eine geringe Menge einer wässerigen gelblich gefärbten Flüssigkeit über, welche stark sauer reagiert und nach Holzessig riecht. Gleichzeitig treten gelbliche Dämpfe auf, die sich an den Glaswänden zu einem krystallinischen Sublimat verdichten. Als Rückstand hinterbleibt in der Retorte eine beträchtliche Menge schwammiger Kohle.

Das Sublimat ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Die wässerige Lösung gibt mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag, färbt sich mit Eisenchlorid tief grün — welche Farbe auf Zusatz von etwas Soda in Violett umschlägt — und reduziert ammoniakalische Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur sofort unter Spiegelbildung. Die

durch Sublimation gereinigten Krystalle schmelzen bei 104°. Somit ist die Substanz als Brenzkatechin charakterisiert. Schon Rochleder[1]) hatte bei der trockenen Destillation Brenzkatechin beobachtet, was aber später von Stenhouse und Campell bestritten wurde.

Das Destillat wurde mit Soda neutralisiert, zur Trockene verdampft, und der Rückstand mit arseniger Säure im Reagensglas erhitzt, wobei sofort der widerliche Kakodylgeruch auftrat. Es ist also Essigsäure vorhanden, wie sich ja schon am Geruch des Destillates erkennen lässt. Phenol, welches Rochleder in geringer Menge erhalten hatte, konnte mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden.

Kalischmelze des Gerbstoffes.

Hlasiwetz[2]) hatte nachgewiesen, dass beim Schmelzen der Kaffeegerbsäure mit Ätzkali Protokatechusäure entsteht. Zur Wiederholung des Versuches wurden 3 gr Gerbstoff mit dem fünffachen Gewicht Ätzkali langsam geschmolzen. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen, mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Es zeigte sich, dass zunächst Kaffeesäure entsteht, und zwar solange die Schmelze eine tiefgelbe Farbe besitzt. Erst bei weiterer Einwirkung des Kalis findet die Zersetzung der Kaffeesäure in Protokatechusäure und Essigsäure statt, welche letztere sich am Geruch zu erkennen gibt, und durch die Kakodylprobe nachgewiesen wurde. Sobald sich die Schmelze dunkel färbt, ist alle Kaffeesäure zersetzt, denn die ausgeätherte Säure gibt dann mit Bleiacetat einen reinweissen Niederschlag.

Zinkstaubdestillation des Gerbstoffes.

Beim Erhitzen des Gerbstoffes mit gereinigtem Zinkstaub im einseitig geschlossenen Rohr wurden reichliche Mengen

[1]) Annal. Bd. 82, p. 194.
[2]) Annal. Bd. 142, p. 219.

von Methan erhalten. In den kalten Teilen des Rohres setzte sich eine farblose Flüssigkeit ab, welche Benzol enthielt, das sich beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure auf Zusatz von Wasser sofort durch den charakteristischen Nitrobenzolgeruch zu erkennen gab. Ferner war noch ein Kohlenwasserstoff vorhanden, der zwischen 91° und 96° überging, der geringen Menge wegen aber nicht identifiziert werden konnte.

Der Zucker der Kaffeesamen.

Graham-Stenhouse und Campbell[1]) beobachteten, dass sich in den Kaffeebohnen eine ziemlich bedeutende Menge eines freien Zuckers vorfindet, den sie für Rohrzucker hielten. Diese Angabe wurde von E. Schulze[2]) bestätigt. J. Bell[3]) fand im Kaffee eine dem Rohrzucker sehr ähnliche Zuckerart, die sich nach seiner Angabe dadurch von diesem unterscheidet, dass sie beim Kochen mit verdünnter Essigsäure nicht hydrolysiert wird und beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure nur Traubenzucker liefert. O. Levisie[4]) gelang es nicht, im Kaffee einen freien Zucker nachzuweisen, desgleichen kamen Herzfeldt und Stutzer[5]) zu einem negativen Resultat. In letzter Zeit hat L. Graf[6]) die Kaffeebohnen in dieser Hinsicht einer genauen Untersuchung unterzogen. Er hat den Zucker als Baryumsaccharat abgeschieden und daraus einen Körper erhalten, der sich als vollkommen identisch mit dem Rohrzucker erwies.

Im Verlaufe dieser Arbeit konnten die Beobachtungen des letzteren vollkommen bestätigt werden. Die wässerige

---

[1]) Gmelins Handbuch 7, 676.
[2]) Chem. Zeit. 1893, p. 1263.
[3]) Anal. u. Verfälsch. d. Nahrungsmittel 1882, Bd. I, p. 47.
[4]) Arch. d. Pharm. 1876, p. 294.
[5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, p. 470.
[6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, Heft 43.

Abkochung des Kaffees reduziert Fehlings Lösung nicht, dagegen nach dem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure sehr stark. Da nun, wie nachgewiesen, der Gerbstoff kein Glycosid ist, auch keine anderen stark reduzierenden Körper abspaltet, so muss dieses Verhalten auf die Anwesenheit eines Disaccharids zurückgeführt werden. Dass überhaupt ein Zucker vorliegt, lässt sich leicht durch die Gärungsprobe erkennen. Die wässerige Abkochung vergärt mit Hefe nach einiger Zeit, wobei der Gerbstoff unverändert bleibt.

Bei den Versuchen zur Reindarstellung des Gerbstoffes wurde ein absolutalkoholischer Kaffeeauszug in eine grössere Menge Äther eingegossen, wobei sich der grösste Teil des Gerbstoffes und Zuckers in gelblich-weissen Flocken abscheidet. Das klare Filtrat blieb in verschlossener Flasche stehen, und nach einigen Tagen hatten sich am Boden des Gefässes kleine farblose Krystalle ausgeschieden, die sich als Rohrzucker erwiesen. Dieselben wurden aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und zeigten den Schmelzpunkt 180°, der für den Rohrzucker bekannt ist. Die wässerige Lösung reduzierte Fehlings Lösung erst nach dem Erhitzen mit Salzsäure und gab mit Phenylhydrazin ein Osazon, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 205° lag.

Die Chinasäure.

Zwenger und Siebert[1]) kamen zu der Vermutung, dass im Kaffee Chinasäure enthalten sein müsse, nachdem Stenhouse bei der Destillation eines Kalkmilchauszuges von Kaffeebohnen mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon erhalten hatte. Sie isolierten auch tatsächlich eine krystallisierbare Säure, welche in ihren Eigenschaften vollständig mit der Chinasäure übereinstimmte. Da dies bis jetzt die

[1]) Annal. Spl. I.

einzige Angabe über das Vorkommen dieser Säure im Kaffee ist und andererseits im Ätherauszug keine Spur davon enthalten war, obwohl dieselbe in Äther etwas löslich sein soll, so wurden die Versuche von Zwenger und Siebert bei dieser Gelegenheit zum Teil wiederholt. Auf Chinasäure verarbeitet wurde ein Teil des Filtrates von der Bleiacetatfällung, denn darin musste dieselbe enthalten sein, da sie durch neutrales Bleiacetat nicht gefällt wird. Die Flüssigkeit wurde zunächst durch Schwefelwasserstoff entbleit, dann mit überschüssiger Kalkmilch bis zur Sirupdicke eingedampft und mit dem doppelten Volum starken Alkohols vermischt.

Nach 24stündigem Stehen trennt man die überstehende Flüssigkeit vom Niederschlag, wäscht letzteren mit Alkohol aus und befreit ihn durch Auspressen zwischen Filtrierpapier vollständig von der Mutterlauge. Hierauf löst man in heissem Wasser und versetzt das Filtrat nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure so lange mit neutralem Bleiacetat, als noch ein Niederschlag entsteht, wodurch die letzten Mengen von Gerbstoff ausfallen. Das Filtrat hiervon wird nun durch basisches Bleiacetat gefällt, und der gelbliche Niederschlag nach dem Auswaschen in Wasser verteilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die nur noch schwach gelb gefärbte stark saure Lösung entfärbt man durch Tierkohle und neutralisiert mit Calciumcarbonat. Beim Eindampfen des Filtrates krystallisiert das Calciumsalz heraus, welches durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt wird. Eine Calciumbestimmung in dem mehrere Stunden bei 105° getrocknetem Salz ergab = 9,29% Ca. Berechnet für $(C_7 H_{11} O_6)_2 Ca$ = 9,47% Ca.

Durch vorsichtiges Zersetzen des Calciumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol wurde die Säure in Freiheit gesetzt und beim Eindampfen in gelblichen Krystallmassen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 160°

lag. Angegeben ist für Chinasäure 161—162°. Die Lösung drehte das polarisierte Licht nach links. Bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure wurde Chinon erhalten. Durch trockne Destillation entstand Hydrochinon, das durch die Reduktion von Silbernitrat und Fehling'scher Lösung und den weissen Bleiniederschlag bei Gegenwart von Ammoniak erkannt wurde. Somit können die Angaben von Zwenger und Siebert vollkommen bestätigt werden.

Der Versuch mit reiner Chinasäure zeigte übrigens, dass dieselbe in siedendem wasserfreien Äther fast unlöslich ist, wodurch sich erklärt, dass sie im Ätherextrakt nicht aufgefunden wurde.

Anhang.

Durch Herrn Obermedizinalrat Hofrat Prof. Dr. Hilger wurde mir in liebenswürdigster Weise Jaffakaffee zur Verfügung gestellt, der in folgender Weise behandelt war: Die reifen Kaffeefrüchte waren vom Fruchtfleisch befreit und dieses einerseits, andrerseits die Bohnen mit der sie umgebenden Pergamentschale — dem Endokarp — rasch an der Sonne getrocknet worden.

Da in der Praxis der Kaffee häufig einem Fermentationsprozess unterworfen wird, so könnte der Gerbstoff unter Umständen eine Veränderung erleiden. Für eine diesbezügliche Untersuchung war obiges Material sehr geeignet. Es zeigte sich jedoch, dass der daraus dargestellte Gerbstoff vollkommen identisch ist, mit dem aus gewöhnlichen Bohnen gewonnenen.

Bei dieser Gelegenheit wurden auch das Fruchtfleisch und die sogenannte Pergamentschale auf ihre wichtigsten

Bestandteile untersucht, da sich in der Litteratur darüber fast gar keine Angaben finden.

Der Aschengehalt betrug bei dem Fruchtfleisch 8,2—8,3 %, bei der Pergamentschale 2,1—2,2 %, wovon der grösste Teil aus Kaliumsalzen bestand.

Der Chloroformauszug beider hinterliess beim Verdunsten der Flüssigkeit eine krystallinische bräunlich gefärbte Masse, welche beim Eindampfen mit Chlorwasser und Befeuchten des gelbroten Rückstandes mit Ammoniak die Murexidreaktion gab, die ja das Coffeïn zeigt als Xanthinderivat. Besonders das Fruchtfleisch schien ziemlich reich an ungebundenem Coffeïn zu sein. Dieses wurde quantitativ als Stickstoff nach der Kjeldahl'schen Methode bestimmt.

Je 20 gr des zerstossenen Materials wurden im Soxhletapparat zwei Stunden mit Chloroform extrahiert, die Flüssigkeit abdestilliert und der Rückstand in demselben Kolben durch Erhitzen mit Phosphorschwefelsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorid und etwas Kupferoxyd zerstört. Nach dem Erkalten wurde mit Natronlauge übersättigt und in der bekannten Weise das Ammoniak mit Wasserdampf abdestilliert. Vorgelegt waren 50 ccm $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure. Nachdem 100 ccm übergegangen waren, wurde die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, um die Kohlensäure auszutreiben, rasch abgekühlt, und die überschüssige Säure mit $^1/_{10}$ Normal-Ammoniaklösung zurücktitriert, wobei Lakmus als Indikator diente.

Es wurden von dem gebildeten Ammoniak neutralisiert:

I. Fruchtfleisch: 30,8 und 32,1 ccm Säure.

Da 1 ccm = 0,00485 gr Coffeïn entspricht, so ergibt sich = 0,140 und 0,149 gr Coffeïn = 0,75—0,78 %.

II. Pergamentschale: 6,9 und 7,6 ccm Säure = 0,0335 und 0,0368 gr Coffeïn = 0,17—0,19 %,

sodass also das Fruchtfleisch verhältnismässig viel Coffeïn enthält.

Das durch Chloroform vom Coffeïn befreite Material wurde nun mit Äther vollständig extrahiert. Aus beiden Teilen resultierte auf diese Weise ein harziger gelb gefärbter Rückstand, der sich leicht in Alkohol löste und stark sauer regierte. Beide Lösungen gaben mit neutralem Bleiacetat einen schmutziggelben Niederschlag, verhielten sich jedoch gegen verdünnte Eisenchloridlösung verschieden. Die Extraktlösung aus dem Fruchtfleisch wurde auf Zusatz von zehnfach verdünnter Ferrichloridlösung zunächst rot, — die Reaktionen führt man am besten in kleinen Porzellanschälchen mit wenigen Tropfen Flüssigkeit aus, indem man das Reagens tropfenweise vom Rande her zufliessen lässt — bei weiterem Zusatz färbt sie sich schön dunkelgrün und auf Zusatz von Soda violett, zuletzt also genau wie die Kaffeesäure.

Anders das Extrakt der Pergamentschale. Die Lösung wurde mit Eisenchlorid ebenfalls rot, gab aber bei weiterem Zusatz die Kaffeesäurereaktion nicht, sodass diese darin nicht oder nur in sehr geringen Mengen enthalten ist, und in letzterem Fall die zweite Reaktion durch die erste Farbe verdeckt wird. Die Säure, welche mit Eisenchlorid die Rotfärbung gibt, konnte wegen der geringen Menge nicht isoliert werden. Aus dem Endokarp lässt sie sich voraussichtlich leicht gewinnen, jedoch standen davon kaum 100 gr zur Verfügung. Der andere Körper erwies sich als Kaffeesäure und konnte in reinem Zustande erhalten werden. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung schied sie sich zum Teil in kleinen Krystallen aus. Zur Reinigung wird mit heissem Wasser aufgenommen, mit Tierkohle entfärbt und mit Bleiacetat gefällt. Den gut ausgewaschenen Niederschlag verteilt man in verdünntem Alkohol, zersetzt mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat auf ein kleines Volum

ein. Nach einiger Zeit scheidet sich die Säure in Krystallen ab, deren Schmelzpunkt bei 198° liegt. Die Lösung gibt alle für die Kaffeesäure bekannten Reaktionen.

Die Säure ist ohne Zweifel durch Spaltung des Gerbstoffes entstanden, vielleicht durch Einwirkung von Weinsäure oder ähnlichen Pflanzensäuren, an denen das Fruchtfleisch ja ziemlich reich ist. Es erscheint dies bei den hohen Temperaturen, denen die Pflanze ausgesetzt ist, keineswegs ausgeschlossen, obwohl nach einstündigem Kochen des Gerbstoffes mit 10% Weinsäurelösung nur eine sehr geringe Spaltung erzielt werden konnte.

Um den Gerbstoff auch hieraus zu isolieren, wurde das Material sodann mit Essigäther längere Zeit extrahiert. Der so gewonnene Körper war durch fremde Substanzen braun gefärbt, gab aber dieselben Reaktionen wie der aus den Bohnen gewonnene. Das Endokarp enthält nur wenig Gerbstoff.

Endlich erhält man durch Ausziehen mit Alkohol eine braun gefärbte sauer reagierende Flüssigkeit, die ausser Gerbstoff die Pflanzensäuren und viel Zucker enthält. Die Natur der Pflanzensäuren konnte wegen der geringen Menge des Materials nicht festgestellt werden, es sei nur erwähnt, dass die zuckerfreie Lösung Palladiumchlorür reduziert, was auf Äpfelsäure schliessen lässt.

Um die Art des Zuckers zu ermitteln, wurden je 50 gr des Materials zweimal mit Wasser ausgekocht unter Zusatz von Barymcarbonat, um die freien Säuren und sauren Salze zu neutralisieren und so die Hydrolysierung eventuell vorhandenen Rohrzuckers zu verhindern. Die dunkelbraun gefärbten Flüssigkeiten, welche süss schmeckten und Fehlings Lösung stark reduzierten, wurden mit Bleiessig gefällt, die gelblich gefärbten Filtrate durch Sodalösung vom überschüssigen Blei befreit und nach dem Filtrieren auf 500 ccm

ergänzt. Von diesen Lösungen wurden je 50 ccm zu einer Zuckerbestimmung nach Allihn verwendet, und zwar wurde der Zucker in je einer Probe direkt bestimmt, in einer zweiten nach viertelstündigem Erwärmen mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure, um etwa vorhandenen Rohrzucker zu invertieren.

Es ergab sich für das Fruchtfleisch:

0,4165 gr Cu nach der Inversion = 0,4280 gr

für das Endokarp:

0,316 gr Cu nach der Inversion = 0,320 gr.

Grössere Mengen von Rohrzucker sind demnach nicht vorhanden.

Die etwas konzentrierten Lösungen wurden mit Phenylhydrazin und essigsaurem Natron versetzt. Beim Eindampfen schied sich reichlich Orazon ab, welches in beiden Fällen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 205° zeigte.

Demnach kann man bestimmt annehmen, dass Exo-, Meso- und Endokarp der Kaffeefrucht hauptsächlich Invertzucker enthalten.

Mit der im Verlauf der Arbeit durch Spaltung gewonnenen Kaffeesäure wurden noch einige Salze dargestellt. Zur Reinigung der Säure entfärbt man die Lösung durch Kochen mit Tierkohle und krystallisiert mehrmals aus Wasser um. Der Körper bildet in diesem Zustand hellgelbe monokline Blättchen und Prismen vom Schmelzpunkt 198—199°. (Bamberger gibt an 195°; Kunz-Krauses Säure besitzt hellrehbraune Farbe, schmilzt aber ebenfalls bei 198°.)

Hlasiwetz[1]) hatte durch Sättigen der Säure mit Carbonaten das primäre Ba-, Sr- und Ca-Salz erhalten, doch gelang es ihm nicht Alkalisalze darzustellen.

[1]) Annal. 142, p. 221.

Wenn man eine konzentrierte Lösung von Kaffeesäure in absolutem Alkohol mit einer ebensolchen von Alkalihydroxyd unter fortwährendem Schütteln bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, so fallen Alkaliverbindungen als krystallinisches Pulver aus. Die Salze müssen sofort abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet werden. Im trockenen Zustand sind sie luftbeständig. Im Wasser lösen sie sich sehr leicht, beim Eindampfen färbt sich die Lösung unter Zersetzung braun. Um die Körper in Krystallen zu erhalten, verteilt man das trockene Pulver in starkem Alkohol und setzt eine Spur Wasser hinzu, worauf Lösung eintritt; beim freiwilligen Verdunsten hinterbleiben dann monokline Prismen von bräunlich gelber Farbe.

0,5346 gr des so erhaltenen Kalisalzes lieferten 0,2122 gr K_2SO_4 = 17,83 % K, für $C_9H_7O_4K$ berechnet = 17,94 % K, sodass also auch hier primäre Salze vorliegen.

Ebenso wurde erhalten: $C_9H_7O_4Na$
$C_9H_7O_4Rb$
$C_9H_7O_4Cs$.

Eine krystallisierte Lithiumverbindung liess sich dagegen nicht darstellen.

Obwohl zur Gewinnung des HN_3-Salzes eine absolut alkoholische Ammoniaklösung verwendet wurde, so fiel es doch erst beim Versetzen der Mischung mit Chloroform heraus, da es auch in starkem Alkohol ziemlich leicht löslich ist.

0,1098 gr Substanz lieferten 8,189 mgr N = 7,45 % N, berechnet für $C_9H_8P_4 \cdot NH_3$ = 7,12 % N, es ist also eine ganz analoge Verbindung wie obige Salze.

Während der Gerbstoff mit Coffeïn und Theobromin scheinbar keine Verbindungen bildet, tut dies die Kaffeesäure sehr leicht.

Molekulare Mengen von Kaffeesäure mit Coffeïn und Theo-

bromin wurden in heissem Wasser gelöst, worauf sich beim Erkalten die Salze in kleinen weissen Nadeln ausschieden.

I. Kaffeesaures Coffeïn.

0,3346 gr Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° an Gewicht = 5,12%, berechnet für 1 Molekül H_2O = 4,59%, ferner gaben 0,1024 gr = 14,849 mgr N = 14,5% N. Berechnet für $C_9H_8O_4 \cdot C_8H_{10}N_4O_2 \cdot H_2O$ = 14,32% N.

Die Substanz schmilzt bei 180°.

II. Kaffesaures Theobromin.

0,4804 gr verloren an Gewicht = 0,0458 gr = 9,53%. Berechnet für 2 Moleküle H_2O = 9,09%.

0,1178 gr lieferten 17,0679 mgr N = 14,49% N, während sich berechnet für $C_9H_8O_4 \cdot C_7H_8N_4O_2 \cdot 2H_2O$ = 14,17% N.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 198°.

Das Ergebnis vorliegender Arbeit lässt sich in folgende Tatsachen zusammenfassen:

1. Die Kaffeebohnen enthalten zwei Bestandteile mit saurem Charakter und den Eigenschaften des Gerbstoffes,
   a) die Chlorogensäure von der Formel $C_{17}H_{22}O_{10}$, welche in Bindung mit Coffeïn und Kali normaler Bestandteil der Kaffeebohnen ist,
   b) den sogenannten Gerbstoff von der Zusammensetzung $C_{18}H_{24}O_{10}$, der in der ganzen Pflanze zum grössten Teil frei vorkommt.
2. Der Gerbstoff bildet eine Pentaacetylverbindung von der Formel $C_{18}H_{19}O_{10}(CH_3CO)_5$, während die Chlorogensäure die Triacetylverbindung $C_{17}H_{19}O_{10}(CH_3CO)_3$ liefert.
3. Sowohl der Gerbstoff als auch die Chlorogensäure bilden eine Tetrabromverbindung von den Formeln $C_{18}H_{20}O_{10}Br_4$ und $C_{17}H_{18}O_{10}Br_4$.
4. Der Gerbstoff besitzt keinen Glycosidcharakter. Alle diesbezüglichen Angaben beruhen auf Irrtum, denn es ist auf

keine Weise gelungen, die geringste Menge Zucker abzuspalten. Der Körper ist anzusehen als ein Methylester der sogenannten Chlorogensäure; letztere ist wiederum eine esterartige Verbindung der Kaffeesäure — die zu etwa 15 % bei der Spaltung entsteht — mit Gruppen, die bisher nicht isoliert werden konnten. Es kann demnach auch die Ansicht, der Gerbstoff sei ein Dikaffeesäureanhydrid, nicht aufrecht erhalten werden.

5. Der in den Kaffeebohnen vorkommende Zucker ist Rohrzucker; ebenso ist Chinasäure normaler Bestandteil des Kaffees.

6. Im Exo- und Mesokarp der Kaffeefrucht findet sich Kaffeesäure im freien Zustande vor, die bisher in keinem Teil der Pflanze nachgewiesen wurde.

7. Die Kaffeesäure bildet mit den Alkalihydroxyden primäre Salze, auch gibt sie mit Coffeïn und Theobromin schön krystallisierende Verbindungen, die — im Gegensatz zu den meisten Coffeïnsalzen — durch Wasser nicht zersetzt werden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Obermedizinalrat Hofrat Prof. Dr. A. Hilger, für das Wohlwollen und Interesse, welches er meinen Studien und besonders der vorliegenden Arbeit jederzeit entgegenbrachte, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

München,
Laboratorium für angewandte Chemie der Kgl. Universität.

Lebenslauf.

Ich, Constant Griebel, wurde am 16. Januar 1876 zu Coburg geboren als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Victor Griebel. Nach Besuch des Gymnasium Casimirianum zu Coburg, trat ich daselbst am 1. April 1893 in die Hofapotheke des Herrn G. Zöllner ein, und bestand am 31. März 1896 das pharmazeutische Gehilfenexamen in Meiningen. Hierauf konditionierte ich ein Jahr in Erfurt und zwei Jahre in Mainz. Im April 1899 bezog ich die Universität München und bestand im November 1900 das pharmazeutische Staatsexamen. Vom 1. April 1901 bis 31. März 1902 leistete ich meine Dienstzeit im kgl. Garnisonlazaret München ab. Im Juli 1901 machte ich das Verbandsexamen, und am 18. Mai 1903 bestand ich das Examen rigorosum.